

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

TITLE OF THE INVENTION

A LAMINATED OXYGEN SENSOR DEVICE COMPRISING A SOLID  
ELECTROLYTE MEMBER MADE OF PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA

5                   BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of The Invention

This invention relates to a oxygen sensor device having a laminar structure, which is particularly suitable for the control of an air-to-fuel ratio in automotive engines.

10                   Description of the Prior Art

As is well known in the art, oxygen sensors have been employed for the control of an air-to-fuel ratio in the field of automotive engines. In view of the recent trend toward the miniaturization of these sensors and also of the diversity in location of the sensors, e.g. the attachment of the sensor in an exhaust pipe below the vehicle floor, it is required that the sensor be improved in strength as a whole and in elevated temperature performance.

15                   In order to meet the requirements, laminated or stacked oxygen sensors have been proposed wherein a sheet-shaped alumina substrate and a sheet-shaped solid electrolyte are built up one on another. More particularly, the solid electrolyte sheet and the alumina substrate are bonded together by laminating and sintering the green sheets of the electrolyte and the substrate.

20                   The solid electrolytes used in the known sensors are usually constituted of zirconia materials. From the standpoint of the strength and ionic conductivity, partially stabilized zirconia is generally employed.

When, however, the laminated oxygen sensor of the type mentioned above is placed and employed as exposed to a heating or hot atmosphere, thermal stress is imposed at the boundary between the alumina substrate and the partially stabilized zirconia sheet owing to the difference in coefficient of thermal expansion therebetween. This may undesirably cause not only the partially stabilized zirconia solid electrolyte sheet to be cracked, but also the oxygen sensor to be broken.

Additionally, the breakage may occur during the course of the fabrication of a sensor device at the time when the green sheets of partially stabilized zirconia and alumina which have been built up are sintered.

Further, the use of the laminated oxygen sensor device made of the alumina substrate and the partially stabilized zirconia sheet, for example, as an element in an air-to-fuel ratio sensors for automobiles has the following problems.

The environment where the air-to-fuel ratio sensor is actually used may be regarded as a kind of cooling and heating cycle where it is repeatedly exposed to different temperatures ranging from room temperature to a temperature as high as about 1000°C.

On the other hand, partially stabilized zirconia is constituted of a plurality of phases having different crystal structures including the M phase (monoclinic system), the C phase (cubic system), and a minor amount of the T phase (tetragonal system). The T phase is often transformed into the M phase through isothermic martensitic transformation.

This transformation proceeds most rapidly in case where the partially stabilized zirconia is exposed to a temperature of approximately 200°C.

Moreover, it is known that the transformation is promoted in the presence of moisture such as water droplets, vapor or the like, and is accompanied by the volumetric variation occurring during the course of the T to M phase transformation. If this phase transformation takes place in the solid electrolyte, there is the great possibility that the solid electrolyte is cracked from the outer surfaces toward the inside thereof, thereby causing its mechanical strength to be degraded. Thus, the thermal stress between the partially stabilized zirconia and the alumina substrate caused by the temperature rise and drop during the cooling and heating cycles may cause the breakage of the sensor device.

As a matter of course, a gas to be measured by the air-to-fuel ratio sensor is an exhaust gas, which often contains moisture therein. In this sense, the isothermic martensitic transformation is apt to occur under conditions where the air-to-fuel ratio sensor is employed.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

It is accordingly an object of the invention to provide a laminated or stacked oxygen sensor device which can overcome the problems of the prior art counterparts, and which is substantially free of cracking of a solid electrolyte member and also of the breakage of the device when placed in an environment where the device is repeatedly cooled and heated and/or in a moisture-containing gas atmosphere.

It is another object of the invention to provide a laminated oxygen sensor device wherein a solid electrolyte member and an alumina substrate are so controlled as to have a difference in coefficient of thermal expansion between the member and the substrate in a defined range.

The above objects can be achieved, according to the invention, by a laminated oxygen sensor device which comprises a solid electrolyte member and an alumina substrate directly and integrally combined with the electrolyte member, wherein the solid electrolyte member consists essentially of partially stabilized zirconia which has a mixed phase structure comprising, at least, a cubic phase (C phase), a monoclinic phase (M phase) and a tetragonal phase (T phase), a difference in coefficient of thermal expansion between the alumina substrate and the partially stabilized zirconia is in the range of from 0 to 0.2%, and a difference in X-ray diffraction intensity ratio between the crystal face of the C phase at the Miller indices,  $I(111)$ , and the crystal face of the M phase at the Miller indices,  $I(11\bar{1})$  prior to and after heating of the solid electrolyte member at 200°C to 300°C for 1000 hours as expressed by (diffraction intensity ratio prior to the heating) - (diffraction intensity after the heating) is within a range of -0.05 to +0.10.

Preferably, the ratio in X-ray diffraction intensity between the crystal face of the C phase at the Miller indices,  $I(111)$ , and the crystal face of the M phase at the Miller indices,  $I(11\bar{1})$  in the partially stabilized zirconia should preferably be within a range of  $0.05 \leq I(11\bar{1})/I(111) \leq 0.4$  irrespective of the heating.

The difference in coefficient of thermal expansion defined above means a difference in coefficient of thermal expansion of the partially stabilized zirconia relative to the coefficient of thermal expansion of the alumina. When the difference is greater than 0.2%, there remains the possibility that a great thermal stress is imposed on the alumina and the solid electrolyte, with the device being broken.

The variation in the diffraction intensity ratio on heating of the solid electrolyte is less than -0.05 and greater than +0.10 is disadvantageous as discussed below. A laminated oxygen sensor device whose difference in the coefficient of thermal expansion between the alumina and the solid electrolyte  
5 has been controlled within a range of 0.2% or below without suffering any cracking in the solid electrolyte at the time of the fabrication of the laminated oxygen sensor device undergoes the T to M phase transformation in the solid electrolyte on subsequent heating. This transformation brings about a variation in coefficient of thermal expansion as having set out hereinbefore,  
10 resulting in a difference in coefficient of thermal expansion of 0.2% or over. In practical applications, such a device is very likely to be cracked owing to the thermal stress imposed thereto when undergoing the cooling and heating cycles wherein the device is cooled down to room temperature and heated to 800°C.

15 Moreover, when the ratio in the diffraction ratio between the defined crystal faces of the C phase and the M phase is less than 0.05, it may be difficult to control a difference in coefficient of thermal expansion between the alumina substrate and the solid electrolyte member within a range of 0.2%. This may leads to the solid electrolyte being cracked at the time of the  
20 fabrication of the laminated oxygen sensor device. This is true of the case where the ratio exceeds 0.4.

In the practice of the invention, the solid electrolyte used may be partially stabilized zirconia which has a mixed phase structure comprising, at least, the cubic phase (C phase) and the monoclinic phase.

Preferably, the alumina substrate has a reference gas passage in which a gas to be measured is passed. Likewise, the alumina substrate is preferably provided with a heating unit at a side opposite to the gas passage as will be described hereinafter.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic perspective exploded view of a laminated oxygen sensor device according to one embodiment of the invention;

Fig. 2 is a schematic sectional view of the oxygen sensor shown in Fig. 1;

Fig. 3 is a schematic perspective exploded view of a laminated oxygen sensor device according to another embodiment of the invention;

Fig. 4 is a schematic sectional view of the oxygen sensor shown in Fig. 3;

Fig. 5 is a schematic perspective exploded view of a laminated oxygen sensor device having a heating unit therein according to a further embodiment of the invention;

Fig. 6 is a schematic sectional view of the oxygen sensor shown in Fig. 5;

Fig. 7 is a perspective exploded view of a laminated oxygen sensor device having a heating unit therein according to a still further embodiment of the invention; and

Fig. 8 is a schematic sectional view of the oxygen sensor shown in Fig. 7.

#### PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

Reference is now made to the accompanying drawings and particularly, to Figs. 1 and 2. In the drawings, like reference numeral indicate like parts or members unless otherwise indicated.

Figs. 1 and 2 show a first embodiment of the invention. In the figures, a laminated oxygen sensor device 1 includes a solid electrolyte member made of a



solid electrolyte sheet 11 and a U-shaped solid electrolyte sheet 13, and an alumina substrate 16 integrally combined in this order. The solid electrolyte sheet 11 and the U-shaped solid electrolyte sheet 13 are each made of partially stabilized zirconia having a mixed phase structure including a cubic phase (C phase), a monoclinic phase (M phase) and a tetragonal phase (T phase).

The difference in coefficient of thermal expansion of the alumina substrate and the partially stabilized zirconia should be in the range of 0.2% or below.

The ratio between the X-ray diffraction intensity,  $X_M$ , at the crystal face  $(11\bar{1})$  and the X-ray diffraction intensity,  $X_C$ , at the crystal face  $(111)$  of the C phase, i.e.  $X_M/X_C$ , should be in the range of  $0.05 \leq X_M/X_C \leq 0.4$ .

In the laminated oxygen sensor device 1, the solid electrolyte sheet 11 has on an outer surface thereof an electrode 12 for a gas to be measured, and an electrode 15 for a reference gas on the opposite side of the sheet 11. The electrode 12 has a lead 18 and a lead 181 serving as an output terminal for the sensor device 1. Likewise, the reference gas electrode 15 has leads 19 and 191 extended therefrom as shown in Figs. 1 and 2.

The U-shaped hollow portion established by the U-shaped solid electrolyte sheet 13 sandwiched between the solid electrolyte sheet 11 and the alumina substrate 16 is opened at one end and serves as a reference gas passage 17.

In operation, the gas passage 17 is connected to air and is fed with a reference gas such as air. By this, the reference gas is in contact with the reference gas electrode 15. On the other hand, the measuring electrode 12 is brought into contact with a gas to be measured, i.e. an exhaust gas when the sensor device is employed as an air-to-fuel gas sensor. Based on the difference

in oxygen concentration between the two gases, electromotive potentials generated in the electrode 12 and 15 are, respectively, outputted to and measured such as a potentiometer (not shown) in a manner similar to known oxygen sensors.

5       The fabrication of the laminated oxygen sensor device 1 is described.

First, zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) and yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) are divided into particles having an average size of from 0.1 to 2.0  $\mu\text{m}$ .

For instance, 93.0 mole% of the zirconia particles and 7.0 mole% of the yttria particles are powdered and mixed in a pot mill for a given time of from 20  
10 to 30 hours.

The resultant mixture is further mixed with a mixed solvent of ethanol and toluene and also with a binder resin such as polyvinyl butyral and a plasticizer such as dibutyl phthalate, thereby providing a slurry.

The slurry is formed into a sheet by any known procedure such as a doctor  
15 blade method to obtain a green zirconia sheet having a thickness, for example, of 0.2 mm. Two green zirconia sheets in total are made, one being a flat sheet and the other being shaped in a U shape as shown in Fig. 1.

Separately, alumina particles having an average size of from 0.1 to 1.0  $\mu\text{m}$ , e.g. 0.3  $\mu\text{m}$ , are provided and shaped in the form of a sheet according to an  
20 injection molding technique, thereby obtaining a green alumina body.

The green sheets obtained in this manner are laminated or put one on another in a manner as shown in Fig. 1.

The resultant laminated body is sintered at 1300 to 1600°C for about 2 hours to obtain an integrally combined, laminated oxygen sensor. The  
25 electrodes and the leads may be formed by any known procedures including a

procedure wherein an electrode composition and a lead composition is screen printed on the green body of the solid electrolyte prior to the lamination of the solid electrolyte member and the alumina substrate.

When the partially stabilized zirconia made, for example, of 93.0 mole% of zirconia and 7.0 mole% of yttria is used, the difference in coefficient of thermal expansion between the alumina substrate and the partially stabilized zirconia is 0.18%. In case where the solid electrolyte is heated to 200°C, the ratio in diffraction intensity is not varied.

Accordingly, the thermal stress exerted on the partially stabilized zirconia and the alumina whose coefficient of thermal expansion is about  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  is mitigated, so that the device is very unlikely to break.

The partially stabilized zirconia has such a mixed phase structure as defined hereinbefore, and is unlikely to suffer cracking in an environment where the temperature change is very great such as in cooling and heating cycles or in an atmosphere containing water vapor.

In order to prepare such partially stabilized zirconia, 93 to 97 mole% of zirconia is used in combination with correspondingly 7 to 3 mole% of yttria and is mixed and sintered under conditions of a temperature ranging from 1300 to 1600°C. In addition, up to 5 wt% of alumina may also be added to the above combination. In the practice of the invention, it is preferred that the partially stabilized zirconia should have a mixed phase structure comprising, at least, the C and M phases. To this end, the zirconia and yttria are, respectively, used in amounts of from 93 to 97 mole% and correspondingly 7 to 3 mole% as set out above.

Another embodiment of the invention is shown in Figs. 3 and 4 wherein the reference gas passage 17 is formed by making a recess R in an alumina substrate 161. The other arrangement is similar to that illustrated in Figs. 1 and 2.

5 Since the recess R for the reference gas passage 17 is formed in the alumina substrate 161, the number of members to be laminated can be reduced on comparison with the embodiment of Figs. 1 and 2. This is advantageous in that the working properties are improved along with the sealing properties and that since alumina is used in a greater proportion in the sensor device, the  
10 sensor device is improved in strength.

A further embodiment of the invention is described with reference to Figs. 5 and 6 wherein the oxygen sensor has a built-in heater.

In the figures, there is generally shown a laminated oxygen sensor device 3 which has a similar arrangement as of the device of Figs. 1 and 2, but has a  
15 heating unit 2 at a back side of the alumina substrate 16.

The heating unit 2 includes a substrate 22 and a heater 25. The heater 25 has leads 26, 27 connected to a power supply (not shown).

A still further embodiment of the invention is described with reference to Figs. 7 and 8 which has a similar arrangement as of the device Figs. 3 and 4,  
20 but has a heating unit 2 at a back side of the alumina substrate 161 of Figs. 3 and 4. More particularly, a laminated oxygen sensor device 30 has a heating unit 2 which includes a substrate 22 and a heater 25 having leads 26, 27 as in the figures 5 and 6.

Since the heating unit 2 is provided, the sensor devices 3, 30 of Figs. 5 to 8  
25 are operable under low ambient temperature conditions by heating the sensor

device with the heating unit 2. This permits the sensor devices 3, 30 to be worked over a greater temperature range.

The invention is more particularly described by way of example.

#### Example

5 In this example, breakage of devices using different types of partially stabilized zirconia materials in cooling and heating cycles was tested.

Various types of partially stabilized zirconia materials were prepared in the same manner as having set out in the first embodiment wherein green zirconia sheets having different molar ratios of zirconia and yttria indicated in  
10 Tables 1 and 2 were formed and baked.

More particularly, the respective partially stabilized zirconia samples were prepared in the following manner.

Eight green zirconia sheets for each zirconia sample were provided and laminated according to hot pressing and sintered under different temperature  
15 conditions. Subsequently, each sheet sample was cut into pieces having a size of 1.3 x 5.0 x 20 mm for use as a test piece.

On the other hand, alumina test pieces which were used for comparison with the zirconia test pieces were prepared in the following manner.

Alumina was divided into pieces and mixed in a pot mill for a time of ( )  
20 hours. The resultant powder was mixed with a mixed solvent of ethanol and toluene, a polyvinyl butyral binder and a dibutyl phthalate plasticizer to obtain a slurry.

The slurry was used to form a sheet according to a doctor blade method to obtain green alumina sheets, and sintered at temperatures which, respectively,

corresponded to those temperatures for the partially stabilized zirconia sheets for comparison.

The zirconia test sheets and the alumina test sheets were subjected to measurement of a coefficient of thermal expansion within a temperature range  
5 of from room temperature to 1000°C by use of a thermal expansion measuring device.

The difference in the coefficient between each zirconia test sheet and a corresponding alumina test sheet is shown at column (d) in Tables 1 and 2.

The zirconia and alumina sheets were used to make a laminated oxygen  
10 sensor device of the type shown in Figs. 7 and 8. The respective sensor devices were each subjected to a cooling and heating cycle test.

In the cycle test, the heating unit was applied with a controlled electric current so that the temperature of the alumina substrate portion corresponding to a position where the heating unit was provided reached  
15 1000°C 30 seconds after the application of the electric current from a power supply. 30 seconds after commencement of the current application, the power supply was turned off. The sensor device was then allowed to stand for 150 seconds and thus to cool. This procedure was taken as one heating and cooling cycle. The sensor devices was subjected to 20 heating and cooling cycles in  
20 total.

After completion of the heating and cooling cycles, the device was checked with respect to its color to determine whether or not it was broken, or whether or not the zirconia member was cracked. The results are shown in (e) of Tables 1 and 2.

After completion of the heating and cooling cycle test, the solid electrolyte sheet was removed from each sensor device. Thereafter, the partially stabilized zirconia portion of the solid electrolyte sheet was broken into pieces. The resultant powder was subjected to measurement of a power X-ray  
5 diffraction intensity to determine a ratio in diffraction intensity between the C and M phases at the specific crystal faces according to the equation indicated hereinbefore. This value is shown at (c) of Tables 1 and 2.

Moreover, each zirconia test sample and a corresponding alumina sample was used to make a laminated oxygen sensor device according to the procedure  
10 particularly described in the first embodiment with reference Figs. 1 and 2. The respective sensor devices were thermally treated under conditions of a temperature of 200°C and 1000 hours.

The thus treated devices were subjected to color check to check the breakage of the device and the occurrence of cracks in the device. The results  
15 are shown at column (h) in Tables 1 and 2.

In addition, the powder of the partially stabilized zirconia obtained from each device was used to measure a ratio in diffraction intensity after completion of the cooling and heating cycles. The results of the ratio are shown in column (f) in tables 1 and 2. The difference in between the ratios (c) and (f) is  
20 shown at (g) in the tables.

Table 1

| Sample No. | (a)                       | (b)                                    | (c)                                | (d)                             | (e)                         | (f)                                | (g)                                 | (f)                         |
|------------|---------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
|            | mole% of ZrO <sub>2</sub> | mole% of Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ratio in diffraction intensity (1) | Difference in thermal expansion | Crack or breakage of device | Ratio in diffraction intensity (2) | Difference in the ratio ((1) - (2)) | Crack or breakage of device |
| 1          | 93.0                      | 7.0                                    | 0.00                               | 0.25                            | yes                         | 0.00                               | -0.00                               | <del>yes</del>              |
| 2          | 93.0                      | 7.0                                    | 0.01                               | 0.25                            | yes                         | 0.01                               | -0.00                               | <del>yes</del>              |
| 3          | 93.0                      | 7.0                                    | 0.05                               | 0.18                            | no                          | 0.05                               | 0.00                                | no                          |
| 4          | 94.0                      | 6.0                                    | 0.05                               | 0.10                            | no                          | 0.07                               | 0.05                                | no                          |
| 5          | 94.0                      | 6.0                                    | 0.02                               | 0.13                            | no                          | 0.13                               | -0.11                               | <del>yes</del>              |
| 6          | 94.0                      | 6.0                                    | 0.12                               | 0.08                            | no                          | 0.18                               | 0.04                                | no                          |
| 7          | 95.0                      | 5.0                                    | 0.04                               | 0.12                            | no                          | 0.10                               | 0.06                                | <del>yes</del>              |
| 8          | 95.0                      | 5.0                                    | 0.10                               | 0.10                            | no                          | 0.08                               | 0.02                                | no                          |
| 9          | 95.0                      | 5.0                                    | 0.20                               | 0.07                            | no                          | 0.12                               | 0.08                                | no                          |
| 10         | 95.0                      | 5.0                                    | 0.30                               | 0.18                            | no                          | 0.25                               | -0.05                               | no                          |
| 11         | 95.0                      | 5.0                                    | 0.25                               | 0.25                            | yes                         | 0.25                               | -0.00                               | <del>yes</del>              |
| 12         | 95.5                      | 4.5                                    | 0.12                               | 0.20                            | no                          | 0.21                               | 0.09                                | no                          |

- 0.05 ~ 0.9



Table 2

| Sample No. | (a)                       | (b)                                    | (c)                                | (d)                             | (e)                         | (f)                                | (g)                                 | (f)                         |
|------------|---------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
|            | mole% of ZrO <sub>2</sub> | mole% of Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ratio in diffraction intensity (1) | Difference in thermal expansion | Crack or breakage of device | Ratio in diffraction intensity (2) | Difference in the ratio ((1) - (2)) | Crack or breakage of device |
| 13         | 95.5                      | 4.5                                    | 0.34                               | 0.10                            | no                          | 0.06                               | <del>-0.28</del>                    | <del>yes</del>              |
| 14         | 95.5                      | 4.5                                    | 0.04                               | 0.15                            | no                          | 0.13                               | 0.09                                | yes                         |
| 15         | 95.5                      | 4.5                                    | 0.02                               | 0.06                            | no                          | 0.18                               | 0.16                                | yes                         |
| 16         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.05                               | 0.12                            | no                          | 0.20                               | <del>0.15</del>                     | <del>yes</del>              |
| 17         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.10                               | 0.10                            | no                          | 0.20                               | 0.10                                | no                          |
| 18         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.15                               | 0.09                            | no                          | 0.22                               | 0.07                                | no                          |
| 19         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.25                               | 0.16                            | no                          | 0.22                               | 0.03                                | no                          |
| 20         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.40                               | 0.21                            | yes                         | 0.30                               | <del>0.10</del>                     | <del>yes</del>              |
| 21         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.40                               | 0.19                            | no                          | 0.36                               | <del>-0.04</del>                    | <del>yes</del>              |
| 22         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.70                               | 0.23                            | yes                         | 0.30                               | 0.40                                | yes                         |
| 23         | 96.0                      | 4.0                                    | 0.20                               | 0.24                            | yes                         | 0.30                               | 0.10                                | yes                         |
| 24         | 97.0                      | 3.0                                    | 0.25                               | 0.24                            | yes                         | 0.40                               | 0.15                                | yes                         |

As will be apparent from the results of Tables 1 and 2, when the difference in coefficient of thermal expansion is in the range of 0.0 to 0.2 and when the ratio in diffraction intensity is in the range of 0.05 to 0.4, no breakage or crack is found in the devices which has been subjected to the heating and cooling cycle test.

Moreover, the difference in the diffraction intensity ratio prior to and after the thermal treatment is within a range of -0.05 to +0.10, no breakage or crack is found in the heating and cooling cycle test.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A laminated oxygen sensor device which comprises a solid electrolyte member and an alumina substrate directly and integrally combined with the electrolyte member, wherein the solid electrolyte member consists essentially of partially stabilized zirconia which has a mixed phase structure comprising, at least, a cubic phase (C phase), a monoclinic phase (M phase) and a tetragonal phase (T phase), a difference in coefficient of thermal expansion between the alumina substrate and the partially stabilized zirconia is in the range of from 0 to 0.2%, and a difference in X-ray diffraction intensity ratio between the crystal face of the C phase at the Miller indices,  $I(111)$ , and the crystal face of the M phase at the Miller indices,  $I(11\bar{1})$  prior to and after heating of the solid electrolyte member at 200°C to 300°C for 1000 hours as expressed by (diffraction intensity ratio prior to the heating) - (diffraction intensity after the heating) is within a range of -0.05 to +0.10.

2. A laminated oxygen sensor device according to Claim 1, wherein a ratio in the X-ray diffraction intensity between the C phase and the M phase is within a range of  $0.05 \leq I(11\bar{1})/I(111) \leq 0.4$ .

3. A laminated oxygen sensor device according to Claim 1, wherein said solid electrolyte consists essentially of partially stabilized zirconia having a mixed phase structure comprising, at least a cubic phase and a monoclinic phase.

4. A laminated oxygen sensor device according to Claim 1, wherein said device has a reference gas passage established between said solid electrolyte member and said alumina substrate, said gas passage being open at one end thereof.

5

5. A laminated oxygen sensor device according to Claim 4, further comprising a pair of electrodes, one of the electrodes being disposed on an outer side of said solid electrolyte member, the other being disposed as exposed to said gas passage.

10

6. A laminated oxygen sensor device according to Claim 1, wherein said alumina substrate has a heating unit in contact therewith.

15

20

25

TITLE OF THE INVENTION

A LAMINATED OXYGEN SENSOR DEVICE COMPRISING A SOLID  
ELECTROLYTE MEMBER MADE OF PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

5 A laminated oxygen sensor device comprises a solid electrolyte member  
and an alumina substrate directly and integrally combined with the electrolyte  
member. The solid electrolyte member consists essentially of partially  
stabilized zirconia which has a mixed phase structure comprising, at least, a  
10 cubic phase (C phase), a monoclinic phase (M phase) and a tetragonal phase (T  
phase). A difference in coefficient of thermal expansion between the alumina  
substrate and the partially stabilized zirconia is in the range of from 0 to 0.2%,  
and a difference in X-ray diffraction intensity ratio between the crystal face of  
the C phase at the Miller indices, I(111), and the crystal face of the M phase at  
15 the Miller indices, I(11 $\bar{1}$ ) prior to and after heating of the solid electrolyte  
member at 200°C to 300°C for 1000 hours as expressed by (diffraction intensity  
ratio prior to the heating) - (diffraction intensity after the heating) is within a  
range of -0.05 to +0.10.

FIG. 1

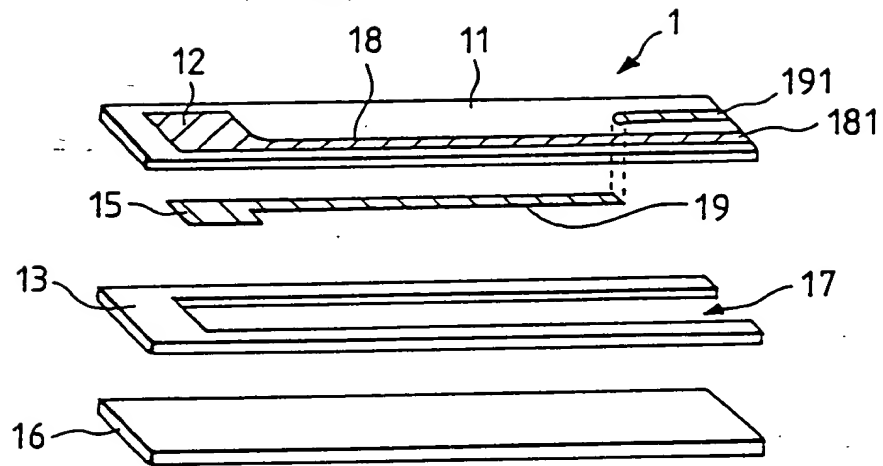


FIG. 2

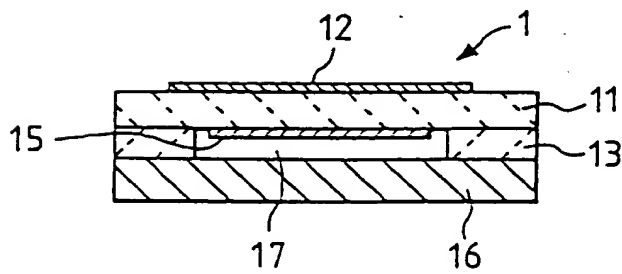


FIG. 3

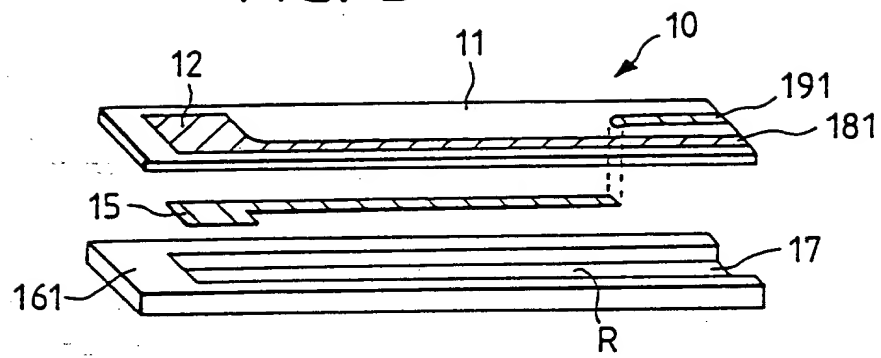


FIG. 4

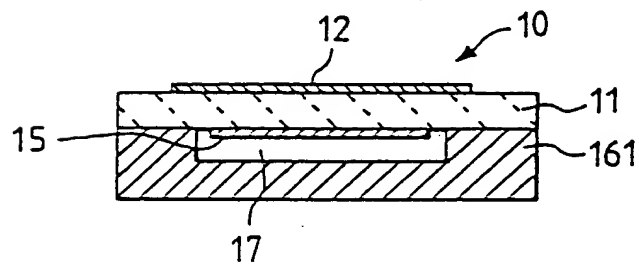


FIG. 5

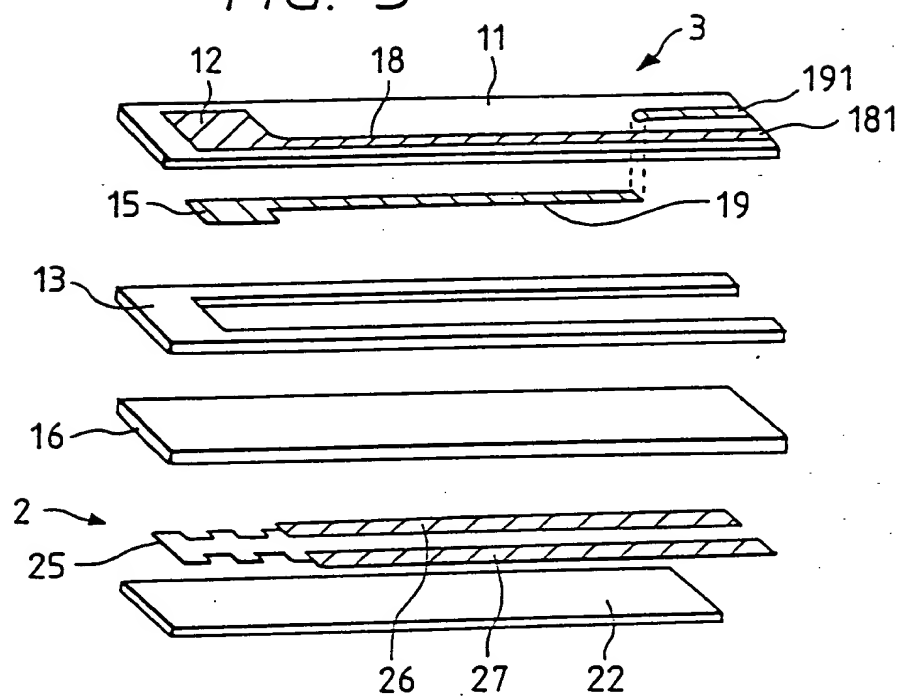


FIG. 6

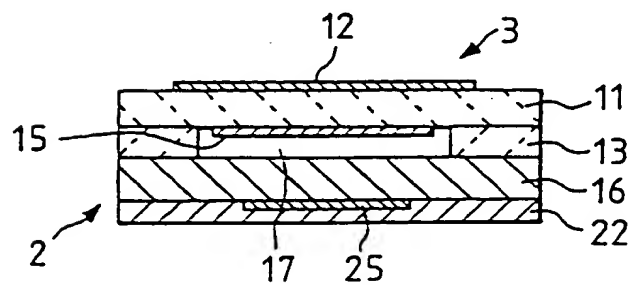


FIG. 7

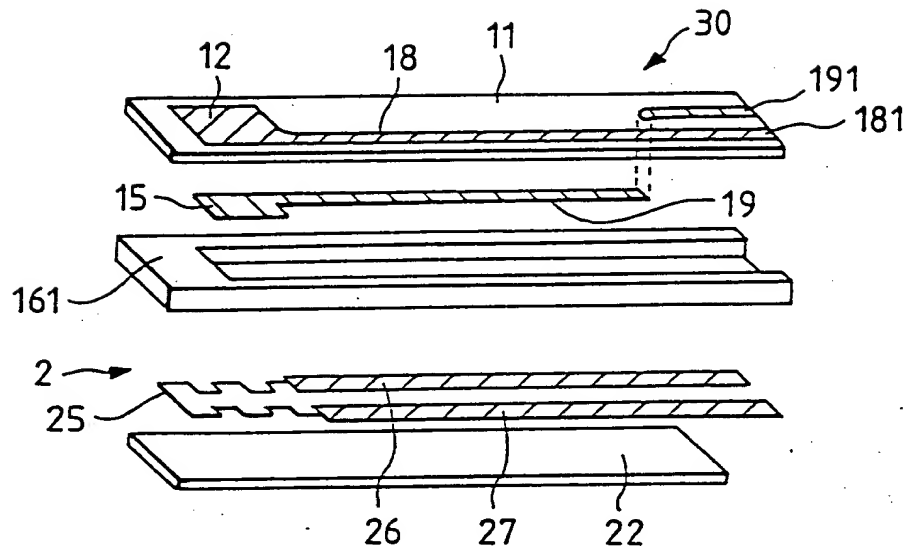
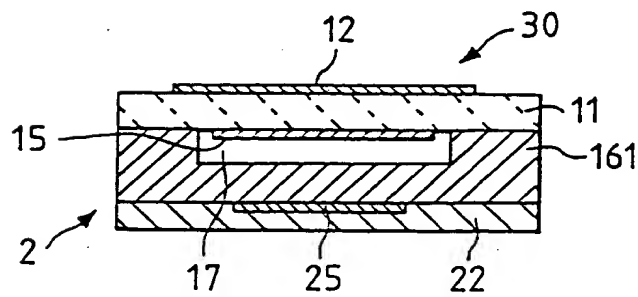


FIG. 8





使用後返却願います

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-26409

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

| (51) Int. Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|---------------|--------|
| G 0 1 N 27/409             |      |        | G 0 1 N 27/58 | A      |
| C 0 4 B 35/48              |      |        | C 0 4 B 35/48 | B      |

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

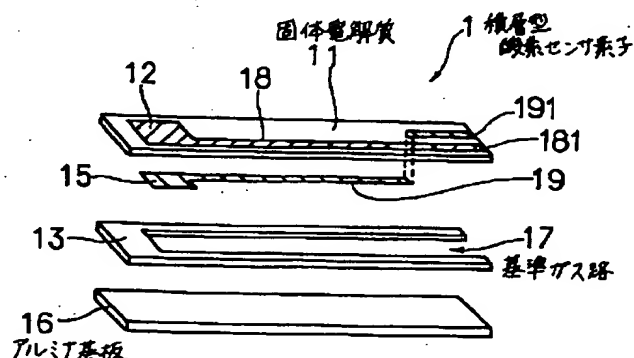
|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-201522     | (71) 出願人 | 000004260<br>株式会社デンソー<br>愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 |
| (22) 出願日  | 平成7年(1995)7月13日 | (72) 発明者 | 杉山 富夫<br>愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内       |
|           |                 | (72) 発明者 | 三輪 直人<br>愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内       |
|           |                 | (72) 発明者 | 佐野 博美<br>愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内       |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 高橋 祥泰                                |

(54) 【発明の名称】 積層型酸素センサ素子

## (57) 【要約】

【目的】 冷熱サイクル雰囲気、水蒸気含有ガス雰囲気において固体電解質のクラック、素子割れが殆ど生じない、積層型酸素センサ素子を提供すること。

【構成】 固体電解質11と、該固体電解質11に一体的に設けたアルミナ基板16とよりなる。上記固体電解質11は、少なくとも、C相、M相及びT相とが混在する部分安定化ジルコニアよりなる。上記アルミナと上記部分安定化ジルコニアとの間の熱膨張率差は0%~0.2%の範囲内である。上記部分安定化ジルコニアにおける上記C相の特定の結晶面のX線回折強度と上記M相の特定の結晶面のX線回折強度との間の強度比は特定の関係を満たしている。上記固体電解質を200℃~300℃に加熱した場合の、上記回折強度比の変化は、-0.05~+0.10の範囲内にある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質と、該固体電解質に対して一体的に設けたアルミナ基板とよりなる積層型酸素センサ素子において、上記固体電解質は、少なくともC相（キュービック相）、M相（モノクリニック相）及びT相（テトラゴナル相）とが混在する部分安定化ジルコニアよりなり、かつ、上記アルミナと上記部分安定化ジルコニアとの間の熱膨張率差は0%～0.2%の範囲内にあり、更に、上記部分安定化ジルコニアにおける、上記C相の図3に示すミラー指数により表現される結晶面のX線回折強度に対する、上記M相の図4に示すミラー指数により表現される結晶面のX線回折強度の回折強度比は、図5に示す関係を満たしており、かつ、上記固体電解質を200℃～300℃に加熱した場合の、上記回折強度比の変化は、-0.05～+0.10の範囲内にあることを特徴とする積層型酸素センサ素子。

【請求項2】 請求項1において、上記固体電解質は、少なくともC相（キュービック相）及びM相（モノクリニック相）とが混在する部分安定化ジルコニアよりなることを特徴とする積層型酸素センサ素子。

【請求項3】 請求項1または2において、上記アルミナ基板は、基準ガス路を有することを特徴とする積層型酸素センサ素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記アルミナ基板には、発熱部を設けたことを特徴とする積層型酸素センサ素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば自動車エンジンの空燃比制御に利用される積層型酸素センサ素子に関する。

## 【0002】

【従来技術】近年、空燃比センサ等として使用される酸素センサには、小型化や、取付位置の多様化（例えば、車両床下の排気管取付等）等から、素子の強度向上、昇温性能向上が求められている。これに対応する手段として、板状の固体電解質に板状のアルミナ基板を積層させてなる積層型酸素センサ素子があり、固体電解質とアルミナ基板との間は、それぞれ未焼成体を積層した後、焼成することにより接合されている。

【0003】なお、上記固体電解質は一般にジルコニア系の材料より構成され、該材料としては、強度とイオン伝導性の観点から、部分安定化ジルコニアが一般に使用されている。

## 【0004】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記積層型酸素センサ素子は、加熱雰囲気において使用される場合に、上記アルミナと上記部分安定化ジルコニアとの境目で、両者の熱膨張の差を原因とする熱応力が働き、部分安定化ジルコニアよりなる固体電解質にクラックが生じ

るおそれがある。また、上記熱応力により、積層型酸素センサ素子の素子割れが生じるおそれがある。

【0005】また、上記素子割れは、上記積層型酸素センサ素子の製造の際、部分安定化ジルコニアとアルミナとを積層した後、焼成する工程において発生するおそれもある。

【0006】更に、上記アルミナと上記部分安定化ジルコニアよりなる積層型酸素センサ素子を、例えば、自動車用空燃比センサにおける素子として用いた場合には、以下の問題が生じる。即ち、上記空燃比センサの使用環境は、およそ室温から1000℃という高温の間で繰り返される冷熱サイクルとみなすことができる。

【0007】ところで、上記部分安定化ジルコニアは、M相（モノクリニック相）、C相（キュービック相）、及び少量のT相（テトラゴナル相）等の複数の結晶構造の異なる相により構成されており、その一つであるT相は、等温的マルテンサイト変態によりM相へと変態することがある。

【0008】上記変態は、上記部分安定化ジルコニアの晒される温度雰囲気は200℃付近である場合に最も早く進行する。更に、上記変態は、水滴、水蒸気等の水分の存在により加速され、かつT→M変態の体積変化を伴うことが知られている。そこで、上記変態が固体電解質内で発生した場合には、該固体電解質の表面から内部へとクラックが進行し、強度劣化を引き起こすおそれがある。

【0009】従って、上述の冷熱サイクルでの昇降温に伴う、部分安定化ジルコニアとアルミナとの間に生じる熱応力が、上記積層型酸素センサ素子の素子割れを引き起こすおそれがある。

【0010】なお、上記空燃比センサにおける被測定ガスは排気ガスであるが、該排気ガスはしばしば水分を含んでいる。このため、上記等温的マルテンサイト変態は、上記空燃比センサの使用環境にて発生しやすい。

【0011】本発明は、かかる問題点に鑑み、冷熱サイクル雰囲気、水蒸気含有ガス雰囲気においても、固体電解質のクラック、素子割れが殆ど生じない、積層型酸素センサ素子を提供しようとするものである。

## 【0012】

【課題の解決手段】本発明は、固体電解質と、該固体電解質に対して一体的に設けたアルミナ基板とよりなる積層型酸素センサ素子において、上記固体電解質は、少なくともC相（キュービック相）、M相（モノクリニック相）及びT相（テトラゴナル相）とが混在する部分安定化ジルコニアよりなり、かつ、上記アルミナと上記部分安定化ジルコニアとの間の熱膨張率差は0%～0.2%の範囲内にあり、更に、上記部分安定化ジルコニアにおける、上記C相の図3に示すミラー指数により表現される結晶面のX線回折強度に対する、上記M相の図4に示すミラー指数により表現される結晶面のX線回折強度の

回折強度比は、図5に示す関係を満たしており、かつ、上記固体電解質を200℃～300℃に加熱した場合の、上記回折強度比の変化は、 $-0.05 \sim +0.10$ の範囲内にあることを特徴とする積層型酸素センサ素子にある。

【0013】上記熱膨張率差は、アルミナの体積膨張率に対する、部分安定化ジルコニアの体積膨張率の差である。上記熱膨張率差が0.2%より大きい場合には、加熱雰囲気において、両者の間に大きな熱応力が働き、この結果素子割れを生じるおそれがある。

【0014】次に、上記回折強度比の値が、0.05未満である場合には、両者の熱膨張率差を0.2%以内とすることが制御困難となり、積層型酸素センサ素子製造時に固体電解質にクラックが生じるおそれがある。また、上記回折強度比の値が、0.4より大きい場合にも、同様に積層型酸素センサ素子製造の際の、両者の熱膨張率差が0.2%以上となり、クラックが生じるおそれがある。

【0015】更に、固体電解質の加熱による回折強度比の変化が $-0.05$ 未満、または $+0.10$ よりも大きい場合は、積層型酸素センサ素子製造時には、両者の熱膨張率差が0.2%以内となり、クラックが生じなかったものが、加熱により、固体電解質はT→M変態を起こし、この変態に伴うところの熱膨張率変化にて、上記熱膨張率差は0.2%以上になってしまう。このため、例えば、実使用時での冷熱サイクル（室温より800℃まで）にて、熱応力によるクラックが生じるおそれがある。

【0016】なお、上記固体電解質としては、少なくともC相（キュービック相）及びM相（モノクリニック相）とが混在する部分安定化ジルコニアを用いることができる。

【0017】次に、上記アルミナ基板は、基準ガス路を有することができる（後述の図6参照）。また、本発明の積層型酸素センサ素子において、上記アルミナ基板の裏面には発熱部を設けることもできる（後述の図1参照）。

【0018】

【作用及び効果】本発明の積層型酸素センサ素子においては、部分安定化ジルコニアよりなる固体電解質と、アルミナ基板との間において、両者の熱膨張率差が上記特定の範囲内にある。これにより、上記部分安定化ジルコニアとアルミナとの間に働く熱応力が緩和され、素子割れが生じにくくなる。

【0019】更に、本発明の積層型酸素センサ素子においては、部分安定化ジルコニアが前述した各種の性質を有する。これにより冷熱サイクル等の温度変化の激しい環境、また水蒸気含有ガス雰囲気等の湿潤な環境において、固体電解質等のクラックが生じにくくなる（後述の実施例2参照）。

【0020】また、クラックによる固体電解質の強度劣化も生じにくくなるため、素子割れも生じにくくなる。

【0021】上記のごとく、本発明によれば、冷熱サイクル雰囲気、水蒸気含有ガス雰囲気においてクラック、破損が殆ど生じない、積層型酸素センサ素子を提供することができる。

【0022】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかる積層型酸素センサ素子につき、図1～図5を用いて説明する。図1、図2に示すごとく、本例の積層型酸素センサ素子1は、固体電解質11及び13に対して、アルミナ基板16が一体的に形成されるようになっている。上記固体電解質11及び13は、C相（キュービック相）とM相（モノクリニック相）及びT相（テトラゴナル相）とが混在する部分安定化ジルコニアよりなる。

【0023】また、上記アルミナと部分安定化ジルコニアとの間の熱膨張率差は0.18%である。更に、上記部分安定化ジルコニアにおける、「上記C相の、図3に示すミラー指数により表現される結晶面のX線回折強度（XC）」、「上記M相の、図4に示すミラー指数により表現される結晶面のX線回折強度（XM）」の回折強度比（ $XM/XC$ ）は0.05で、図5に示す関係を満たしており、かつ、上記固体電解質を200℃に加熱した場合において、上記回折強度比は変化しない。

【0024】以下に本例の積層型酸素センサ素子1の構造について詳しく説明する。上記固体電解質11は、その表面側に被測定ガス側電極12を、その裏面側に基準ガス側電極15を有している。なお、上記被測定ガス側電極12には、積層型酸素センサ素子1における出力を取出すためのリード部191が延設されている。同様に、上記基準ガス側電極15においてもリード部19及び181が延設されている。

【0025】上記固体電解質11の裏面側には、基準ガス路17となる、切欠きを有するコの字状の固体電解質13が配置され、該固体電解質13の更に裏側面に、アルミナ基板16が配置されている。

【0026】以下に、本例の積層型酸素センサ素子1の製造方法について説明する。まず、ジルコニア（ $ZrO_2$ ）とイットリア（ $Y_2O_3$ ）とを所定の粒度に調整する。次に、ジルコニアを93.0モル%、イットリアを7.0モル%用い、ポットミルにて、所定時間粉砕混合する。次に、得られた粉砕混合物に、有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてディブチルフタレートを加え、スラリーとなす。

【0027】次に、上記スラリーに対しドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ0.2mmの未焼成ジルコニアシートを得る。なお、上記未焼成ジルコニア

シートは、製造する積層型酸素センサ素子1つに対し、2枚準備し、1枚はコの字状に加工する(図1参照)。

【0028】次いで、所定の粒度に調整したアルミナを用い、射出成形法により上記ジルコニアシートと同様の板状に成形し、未焼成アルミナ体となす。以上の工程により得られた各未焼成のシート等を図1に示すごとく、積層し、積層体となす。次いで、上記積層体を1300℃～1600℃で焼成し、積層型酸素センサ素子1を得る。

【0029】次に、本例の作用効果につき説明する。本例の積層型酸素センサ素子1においては、固体電解質11、13を構成する部分安定化ジルコニアと、アルミナ基板16との間において、両者の熱膨張率差は特定の範囲内にある。

【0030】これにより、上記部分安定化ジルコニアとアルミナとの間に働く熱応力が緩和され、素子割れが生じにくくなる。

【0031】更に、本発明の積層型酸素センサ素子においては、部分安定化ジルコニアが前述した各種の性質を有する。これにより冷熱サイクル等の温度変化の激しい環境、また水蒸気含有ガス雰囲気等の環境において、固体電解質等のクラック及び素子割れが生じにくくなる(後述の実施例4参照)。

#### 【0032】実施例2

本例は、図6、図7に示すごとく、アルミナ基板が基準ガス路を有する積層型酸素センサ素子である。上記基準ガス路17は、アルミナ基板161に設けられた切欠き状の溝である。その他は実施例1と同様である。

【0033】本例の積層型酸素センサ素子1においては、アルミナ基板161に基準ガス路17を形成してあるため、積層させる部品数を低減することができる。これにより、作業性の向上、気密性の向上、またアルミナよりなる部分が多くなることにより、積層型酸素センサ素子1の強度向上を図ることができる。その他は、実施例1と同様の作用効果を有する。

#### 【0034】実施例3

本例は、図8～図11に示すごとく、発熱部を有する積層型酸素センサ素子である。図8、図9に示す積層型酸素センサ素子3は、実施例1に示す積層型酸素センサ素子1(図1、図2参照)のアルミナ基板16の裏面側に、発熱部2を設けたものである。上記発熱部2は、ヒータ基体22と該ヒータ基体22に設けられた発熱体25とよりなる。なお、上記発熱体25には、リード部26、27が設けてある。

【0035】図10、図11に示す積層型酸素センサ素子30は、実施例2に示す積層型酸素センサ素子10(図6、図7参照)のアルミナ基板161の裏面側に、発熱部2を設けたものである。以上、その他は実施例1と同様である。

【0036】本例の積層型酸素センサ素子3、30は、

周囲の温度が低くとも、発熱部の発熱により積層型酸素センサ素子3、30が作動可能となる。これにより、積層型酸素センサ素子3、30の作動範囲を拡大することができる。その他は、実施例1と同様である。

#### 【0037】実施例4

本例は、表1及び表2に示すごとく、本発明にかかる、各種部分安定化ジルコニアにおける、冷熱サイクルでの素子割れ等について試験した。

【0038】表1及び表2に示す各試料は、実施例1と同様の方法によって作成された未焼成ジルコニアシートを焼成することにより得られた部分安定化ジルコニアである。各試料は、表1及び表2の列(a)及び列(b)に示すごとく、ジルコニア及びイットリアの含有モル%がそれぞれ異なり、また、表1及び表2には示されていないが、焼成時の温度条件もそれぞれ異なる。

【0039】上記各試料にかかる各種の値は、以下に示すごとく測定した。各試料にかかる未焼成のジルコニアシートを8枚準備し、該未焼成ジルコニアシートを熱圧着法によりラミネートし、それぞれの温度条件に基づいて焼成した。その後、1.3×5.0×20mmの大きさに切断し、測定用の試験片とした。

【0040】一方、上記各試料と比較するアルミナ試験片を、以下の方法によって作成準備した。即ち、アルミナをポットミルにて所定時間粉碎混合した。次に、得られた粉碎物に、有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液、バインダとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてのディブチルフタレートを加え、スラリーとした。

【0041】次に、上記スラリーに対し、ドクターブレード法によるシート成形を行い、未焼成アルミナシートを得、その後焼成して、試験片を得た。ただし、これらのアルミナ試験片は比較する部分安定化ジルコニアの焼成温度と等しい温度にて焼成されている。

【0042】そして、各試料にかかる試験片及びアルミナ試験片に対し、熱膨張測定装置を用い、室温から1000℃の温度範囲内にて熱膨張率を測定した。両者の値の差が、表1及び表2の列(d)に示す、各試料にかかる部分安定化ジルコニアとアルミナとの熱膨張率差である。

【0043】次いで、各試料より実施例3における図10、図11に示す積層型酸素センサ素子を形成し、該積層型酸素センサ素子に対し、以下に示す冷熱サイクル試験を行った。まず、各積層型酸素センサ素子における発熱部に通電した。上記通電においては、発熱部が設けられた位置に対応するアルミナ基板の部分の温度が、通電開始30秒後に1000℃となるように電源電圧を調整し、該通電開始30秒後に電源をオフとした。その後、上記積層型酸素センサ素子を150秒間放置し、冷却した。以上を1サイクルとし、該サイクルを20回繰り返した。

【0044】以上の試験終了後、カラーチェックにより、積層型酸素センサ素子における素子割れ及びクラックの発生の有無を調べた。上記結果は、表1及び表2における列(e)に示した。

【0045】また、この冷熱サイクル試験の終了後、これらの積層型酸素センサ素子より固体電解質を取り出した。次いで、上記固体電解質における部分安定化ジルコニアの部分を粉砕し、粉末とした。上記粉末の粉末X線回折強度を測定し、部分安定化ジルコニアにおけるC相及びM相の特定結晶面における回折強度比を、図3～図5に基づき算出した。上記結果を、表1及び表2における列(c)に示した。

【0046】再び、各試料を実施例1に示す方法に基づいて積層型酸素センサ素子となした。今度はこれらの積層型酸素センサ素子に対し、温度200℃、1000時間の加熱処理を施した。上記加熱処理後の各試料にかかる積層型酸素センサ素子に対し、上述したカラーチェックによる素子割れ及びクラックの有無を測定した。上記

(表1)

結果は、表1及び表2における列(h)に示した。

【0047】また、上記積層型酸素センサ素子より得られた部分安定化ジルコニアの粉末より、上述した冷熱サイクル試験終了後の回折強度比を測定した。上記結果は、表1及び表2における列(f)に示した。更に、上記二つの回折強度比の差を強度比差として、表1及び表2における列(g)に示した。

【0048】以下に上記測定結果について説明する。表1及び表2に示すごとく、各試料において、アルミナとの熱膨張率差が0.0～0.2である、又は上記回折強度比が0.05～0.4の範囲内であるものについては、上記冷熱サイクル試験において素子割れ、クラックが生じないことが判った。更に、加熱処理前後における回折強度比の差が-0.05～+0.10の範囲内にあるものについては、上記冷熱サイクル試験において素子割れ、クラックが生じないことが判った。

【0049】

【表1】

| (a)                     | (b)                                  | (c)    | (d)   | (e)          | (f)    | (g)         | (h)          |
|-------------------------|--------------------------------------|--------|-------|--------------|--------|-------------|--------------|
| ZrO <sub>2</sub><br>wt% | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>wt% | 回折強度比① | 熱膨張率差 | クラック<br>素子割れ | 回折強度比② | 強度比差<br>①-② | クラック<br>素子割れ |
| 93.0                    | 7.0                                  | 0.00   | 0.25  | ×            | 0.00   | 0.00        | ×            |
| 93.0                    | 7.0                                  | 0.01   | 0.25  | ×            | 0.01   | 0.00        | ×            |
| 93.0                    | 7.0                                  | 0.05   | 0.18  | ○            | 0.05   | 0.00        | ○            |
| 94.0                    | 6.0                                  | 0.05   | 0.10  | ○            | 0.07   | 0.05        | ○            |
| 94.0                    | 6.0                                  | 0.02   | 0.13  | ○            | 0.13   | 0.11        | ×            |
| 94.0                    | 6.0                                  | 0.12   | 0.08  | ○            | 0.18   | 0.04        | ○            |
| 95.0                    | 5.0                                  | 0.04   | 0.12  | ○            | 0.10   | 0.06        | ×            |
| 95.0                    | 5.0                                  | 0.10   | 0.10  | ○            | 0.08   | 0.02        | ○            |
| 95.0                    | 5.0                                  | 0.20   | 0.07  | ○            | 0.12   | 0.08        | ○            |
| 95.0                    | 5.0                                  | 0.30   | 0.18  | ○            | 0.25   | -0.05       | ○            |
| 95.0                    | 5.0                                  | 0.25   | 0.25  | ×            | 0.25   | 0.00        | ×            |
| 95.5                    | 5.5                                  | 0.12   | 0.20  | ○            | 0.21   | 0.09        | ○            |

【0050】

【表2】

(表2)

| (a)                      | (b)                                   | (c)        | (d)  | (e)          | (f)        | (g)         | (h)          |
|--------------------------|---------------------------------------|------------|------|--------------|------------|-------------|--------------|
| ZrO <sub>2</sub><br>mol% | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>mol% | 回折強度<br>比① | 熱膨張差 | クラック<br>素子割れ | 回折強度<br>比② | 強度比差<br>①-② | クラック<br>素子割れ |
| 95.5                     | 5.5                                   | 0.34       | 0.10 | ○            | 0.06       | -0.28       | ×            |
| 95.5                     | 5.5                                   | 0.04       | 0.15 | ○            | 0.13       | 0.09        | ×            |
| 95.5                     | 5.5                                   | 0.02       | 0.06 | ○            | 0.18       | 0.16        | ×            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.05       | 0.12 | ○            | 0.20       | 0.15        | ×            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.10       | 0.10 | ○            | 0.20       | 0.10        | ○            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.15       | 0.09 | ○            | 0.22       | 0.07        | ○            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.25       | 0.16 | ○            | 0.22       | 0.03        | ○            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.40       | 0.21 | ×            | 0.30       | 0.10        | ×            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.40       | 0.19 | ○            | 0.36       | -0.04       | ×            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.70       | 0.23 | ×            | 0.30       | 0.40        | ×            |
| 96.0                     | 4.0                                   | 0.20       | 0.24 | ×            | 0.30       | 0.10        | ×            |
| 97.0                     | 3.0                                   | 0.25       | 0.24 | ×            | 0.40       | 0.15        | ×            |

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、積層型酸素センサ素子の斜視展開図。

【図2】実施例1における、積層型酸素センサ素子の断面図。

【図3】実施例1における、部分安定化ジルコニアのC相における、特定の結晶面をあらわすミラー指数の説明図。

【図4】実施例1における、部分安定化ジルコニアのM相における、特定の結晶面をあらわすミラー指数の説明図。

【図5】実施例1における、部分安定化ジルコニアのC相及びM相における、回折強度比の関係を示す説明図。

【図6】実施例2における、他の積層型酸素センサ素子の斜視展開図。

【図7】実施例2における、他の積層型酸素センサ素子の

の断面図。

【図8】実施例3における、発熱部を有する積層型酸素センサ素子の斜視展開図。

【図9】実施例3における、発熱部を有する積層型酸素センサ素子の断面図。

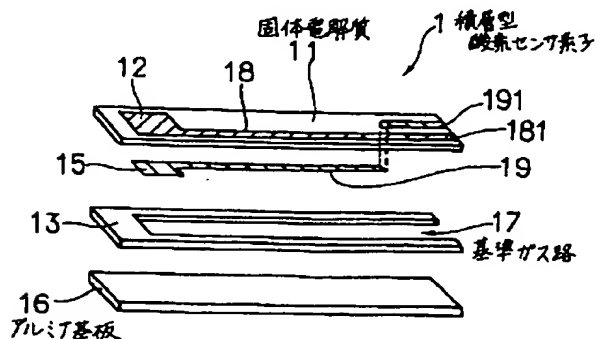
【図10】実施例3における、発熱部を有する他の積層型酸素センサ素子の斜視展開図。

【図11】実施例3における、発熱部を有する他の積層型酸素センサ素子の断面図。

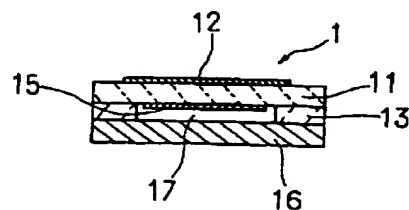
## 【符号の説明】

- 1, 10, 3, 30... 酸素センサ素子,  
11, 13... 固体電解質,  
16, 161... アルミナ基板,  
17... 基準ガス路,  
2... 発熱部,

【図1】



【図2】



【図3】

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

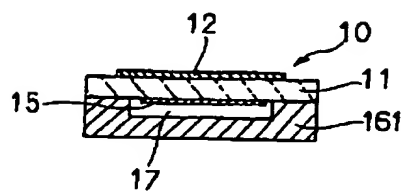
【図4】

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

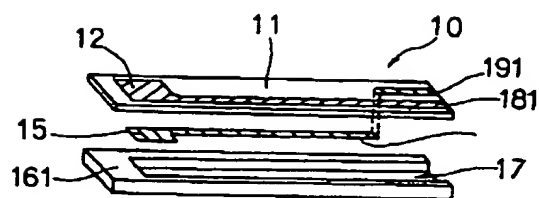
【図5】

$$0.05 \leq \frac{I(1 \quad 1 \quad \bar{1})}{I(1 \quad 1 \quad 1)} \leq 0.4$$

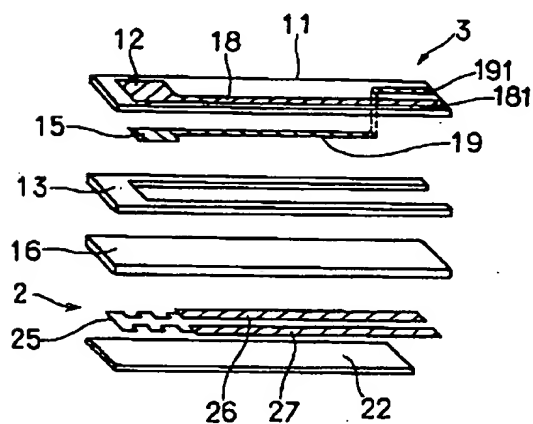
【図7】



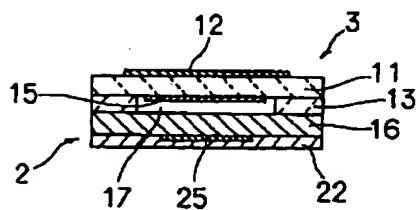
【図6】



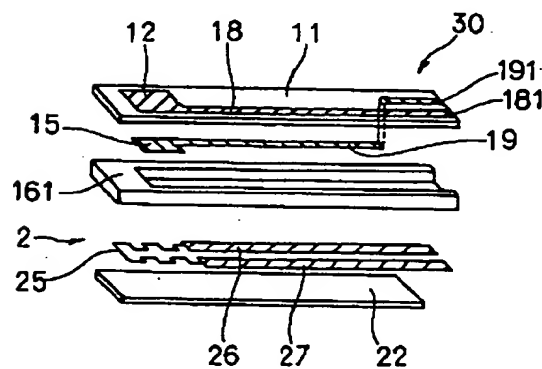
【図8】



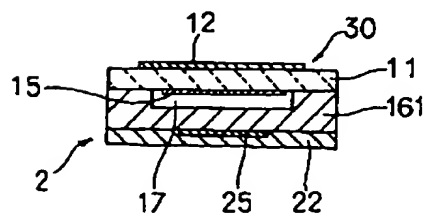
【図9】



【図10】



【図11】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1. The present invention relates to a method of determining the relative amounts of the components of a mixture.

2. The method of the present invention is applicable to mixtures of two or more components which are capable of being separated by a suitable separation technique.

3. The method of the present invention is applicable to mixtures of two or more components which are capable of being separated by a suitable separation technique.